IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	ភ្ជ
Takahiro ISHIZUKA et al.) Group Art Unit: Unassigned	E. 79,01
Application No.: Unassigned) Examiner: Unassigned	#2
Filed: December 21, 2000)	
For: COLORING COMPOSITION, INK FOR INK-JET, AND INK-JET RECORDING METHOD))))	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 11-365187 and 2000-078491;

Filed: December 22, 1999 and March 21, 2000;

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

By:

Respectfully submitted,

Burns, Doane, Swecker & Mathis, L.L.P.

Date: December 21, 2000

Platon N. Mandros Registration No. 22,124

P.O. Box 1404 Alexandria, Virginia 22313-1404 (703) 836-6620

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #1

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1999年12月22日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第365187号

出 願 人 Applicant (s):

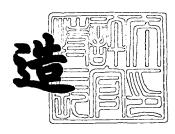
富士写真フイルム株式会社

2000年10月27日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office







特平11-365187

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-99761

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

C09D 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】 石塚 孝宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】 木村 桂三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】 山田 真人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長510~560nmの範囲内に最大吸収波長(λ max (nm))があり、該最大吸収波長(λ max (nm))における吸光度を1としたとき、波長(λ max+75 (nm))における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長(λ max-75 (nm))における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項2】 油溶性染料が下記式(I)で表される請求項1に記載の着色 微粒子分散物。

式(I)

【化1】

$$R^1$$
 R^2 R^3 R^3 R^1 R^2 R^3 R^3

式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、-N R^4 R^5 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B^1 は、=C (R^6) - 又は=N - を表す。 B^2 は、-C (R^7) = 又は-N = を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それ

ぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{5}$ 8、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及びNR $^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} R^{89} R^{90} R^{91} R^{92} R^{93} R^{94} R^{95} R^{96} R^{97} R^{98} R^{99} R^{100} R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項3】 油溶性染料が下記式(II)で表される請求項1に記載の着色 微粒子分散物。

式 (II)

【化2】

式 (II) 中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹ 7 R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵

 ${\rm CO_2R^{26}}$ 、 $-{\rm COR^{27}}$ 、 $-{\rm NR^{28}COR^{29}}$ 又は $-{\rm NR^{30}SO_2R^{31}}$ を表す。 ${\rm R^{11}}$ 、 ${\rm R^{12}}$ 、 ${\rm R^{13}}$ 、 ${\rm R^{14}}$ 、 ${\rm R^{15}}$ 、 ${\rm R^{16}}$ 、 ${\rm R^{17}}$ 、 ${\rm R^{18}}$ 、 ${\rm R^{19}}$ 、 ${\rm R^{20}}$ 、 ${\rm R^{21}}$ 、 ${\rm R^{22}}$ 、 ${\rm R^{23}}$ 、 ${\rm R^{24}}$ 、 ${\rm R^{25}}$ 、 ${\rm R^{26}}$ 、 ${\rm R^{27}}$ 、 ${\rm R^{28}}$ 、 ${\rm R^{29}}$ 、 ${\rm R^{30}}$ 及び ${\rm R^{31}}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又はN $R^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 X及びYは、それぞれ $-C(R^8)=$ 又は-N=を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 X及びYの一方は必ず-N=を表し、 X及びYが同時に-N=を表すことはない。

【請求項4】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる請求項1から3のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる請求項1から4のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 油溶性ポリマーがビニルポリマーである請求項1から5のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項6に記載の着色微粒子分散物。

【請求項8】 下記式(I)で表される油溶性染料と、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を解離性基として有するビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。式(I)

【化3】

式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{1}$ $^{7}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B^1 は、 $=C(R^6)$ -又は=N-を表す。 B^2 は、 $-C(R^7)$ =又は-N=を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^5$ 8、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 と R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及びNR $^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更

に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項9】 下記式 (III) で表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物

式 (III)

【化4】

式 (III) 中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{1}$ $^{7}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又はN $R^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

R⁸は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含 有してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項11】 請求項10に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いるインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、色再現(特にマゼンタの色再現)が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する

[0002]

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

[0003]

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

[0004]

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例

えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110 126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。

ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分 とは言い難く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、 インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、特にマゼンタ成分の色相が十分でなく 、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

[0005]

一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268 254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。

しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく 、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水 性も必ずしも十分でないという問題がある。

[0006]

他方、特開平9-59552号、同9-111163号、同9-255887 号、同10-36728号の各公報には、ピラゾロトリアゾールに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、色調を改良することが提案 されている。

しかしながら、これらの場合、受像紙の種類によって色調が変化してしまう、 また耐水性も十分でないという問題がある。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズ

ル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

[0009]

<2> 油溶性染料が下記式(I)で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式(I)

[0010]

【化5】

$$R^1$$
 R^2
 R^3
 R^1
 R^2
 R^3
 R^3
 R^2
 R^3

[0011]

式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹ 7 R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。R¹¹

、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B^1 は、 $=C(R^6)$ -又は=N-を表す。 B^2 は、 $-C(R^7)$ =又は-N=を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^5$ 8、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} R^{59} R^{60} R^{61} R^{62} R^{63} R^{64} 、 R^{65} R^{66} R^{67} R^{68} R^{69} R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及びNR $^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0012]

<3> 油溶性染料が下記式(II)で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式(II)

[0013]

【化6】

[0014]

式(II)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 $R^{11}R^{12}$ 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又はN $R^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 X及びYは、それぞれ-C(R^8)=又は-N=を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。X及びYの一方は必ず-N=を表し、X及びYが同時に-N=を表すことはない。

[0015]

<4> 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に

水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

[0016]

<6> 油溶性ポリマーがビニルポリマーである前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<7> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少な くとも一方である前記<6>に記載の着色微粒子分散物である。

[0017]

[0018]

【化7】

[0019]

式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $- \, \mathrm{OR}^{11}$ 、 $- \, \mathrm{SR}^{12}$ 、 $- \, \mathrm{CO}_2 \, \mathrm{R}^{13}$ 、 $- \, \mathrm{OCOR}^{14}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{15} \, \mathrm{R}^{16}$ 、 $- \, \mathrm{CONR}^{1}$ $^{7} \, \mathrm{R}^{18}$ 、 $- \, \mathrm{SO}_2 \, \mathrm{R}^{19}$ 、 $- \, \mathrm{SO}_2 \, \mathrm{NR}^{20} \, \mathrm{R}^{21}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{22} \, \mathrm{CONR}^{23} \, \mathrm{R}^{24}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{25} \, \mathrm{CO}_2 \, \mathrm{R}^{26}$ 、 $- \, \mathrm{COR}^{27}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{28} \, \mathrm{COR}^{29} \, \mathrm{Z}$ は $- \, \mathrm{NR}^{30} \, \mathrm{SO}_2 \, \mathrm{R}^{31} \, \mathrm{を表}$ す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 $\mathrm{R}^{30} \, \mathrm{D} \, \mathrm{UR}^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子

、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B^1 は、 $=C(R^6)$ -又は=N-を表す。 B^2 は、 $-C(R^7)$ =又は-N=を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^5$ 8、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} R^{60} R^{61} R^{62} R^{63} R^{64} 、 R^{65} R^{66} R^{67} R^{68} R^{69} R^{70} R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、 R^6 と R^7 とは、 R^5 と R^5

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及びNR $^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0020]

<9> 下記式(III)で表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。式(III)

[0021]

【化8】

[0022]

式(III)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $- \, \mathrm{OR}^{11}$ 、 $- \, \mathrm{SR}^{12}$ 、 $- \, \mathrm{CO_2R}^{13}$ 、 $- \, \mathrm{OCOR}^{14}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{15} \, \mathrm{R}^{16}$ 、 $- \, \mathrm{CONR}^{1}$ $^7 \, \mathrm{R}^{18}$ 、 $- \, \mathrm{SO_2R}^{19}$ 、 $- \, \mathrm{SO_2NR}^{20} \, \mathrm{R}^{21}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{22} \, \mathrm{CONR}^{23} \, \mathrm{R}^{24}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{25} \, \mathrm{CO_2R}^{26}$ 、 $- \, \mathrm{COR}^{27}$ 、 $- \, \mathrm{NR}^{28} \, \mathrm{COR}^{29} \, \mathrm{Z}$ は $- \, \mathrm{NR}^{30} \, \mathrm{SO_2R}^{31} \, \mathrm{を表}$ す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 $\mathrm{R}^{30} \, \mathrm{D} \, \mathrm{UR}^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又はN $R^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0023]

<10> 前記<1>から<9>のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有 してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

[0024]

<11> 前記<10>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行う

ことを特徴とするインクジェット記録方法である。

[0025]

本発明においては、更に以下の手段も好適に挙げられる。

< 12> Xが-N=を表し、かつYが-C(R⁸)=を表す前記< 3>に記載の着色微粒子分散物である。

<13> ビニルポリマーの解離性基の含量が $0.1\sim3.0$ mmo1/gである前記<6>から<8>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<14> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<6>、<7>又は<13>に記載の着色微粒子分散物である。

<15> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

<16> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

<17> ビニルポリマーの解離性基の含量が $0.1\sim3.0$ mmo1/gである前記<9>、<15>又は<17>に記載の着色微粒子分散物である。

[0026]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

[0027]

(着色微粒子分散物)

本発明の着色粒子分散物は、その最大吸収波長(λ max (n m))が、波長5 $10\sim560$ n mの範囲内にあることが必要であり、 $520\sim550$ n mの範囲内にあることが好ましく、 $530\sim550$ n mの範囲内にあることがより好ましい。

前記最大吸収波長(λ max (n m))が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

[0028]

本発明の着色微粒子分散物は、前記最大吸収波長(λ max (n m))における吸光度を1としたとき、波長(λ max + 75 (n m))における吸光度が0.2 以下であることが必要であり、0.15~0.30が好ましく、0.10~0.20がより好ましく、かつ、波長(λ max - 75 (n m))における吸光度が0.4以下であることが必要であり、0.15~0.30が好ましく、0.10~0.20がより好ましい。

前記波長 (λ max + 75 (n m)) における吸光度及び波長 (λ max - 75 (n m)) における吸光度が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

[0029]

前記本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色 微粒子を水系媒体に分散してなる。

[0030]

一油溶性染料-

前記油溶性染料としては、例えば、下記式(I)で表される化合物が挙げられる。

式(I)

[0031]

【化9】

[0032]

式 (I) 中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $- \, {\rm O} \, {\rm R}^{11} \, , \, - \, {\rm S} \, {\rm R}^{12} \, , \, - \, {\rm C} \, {\rm O}_2 \, {\rm R}^{13} \, , \, - \, {\rm O} \, {\rm C} \, {\rm O} \, {\rm R}^{14} \, , \, - \, {\rm N} \, {\rm R}^{15} \, {\rm R}^{16} \, , \, - \, {\rm C} \, {\rm O} \, {\rm R}^{1} \,$ $^7 \, {\rm R}^{18} \, , \, - \, {\rm S} \, {\rm O}_2 \, {\rm R}^{19} \, , \, - \, {\rm S} \, {\rm O}_2 \, {\rm N} \, {\rm R}^{20} \, {\rm R}^{21} \, , \, - \, {\rm N} \, {\rm R}^{22} \, {\rm C} \, {\rm O} \, {\rm R}^{23} \, {\rm R}^{24} \, , \, - \, {\rm N} \, {\rm R}^{25} \,$

 ${\rm CO_2R^{26}}$ 、 $-{\rm COR^{27}}$ 、 $-{\rm NR^{28}COR^{29}}$ 又は $-{\rm NR^{30}SO_2R^{31}}$ を表す。 ${\rm R^{11}}$ 、 ${\rm R^{12}}$ 、 ${\rm R^{13}}$ 、 ${\rm R^{14}}$ 、 ${\rm R^{15}}$ 、 ${\rm R^{16}}$ 、 ${\rm R^{17}}$ 、 ${\rm R^{18}}$ 、 ${\rm R^{19}}$ 、 ${\rm R^{20}}$ 、 ${\rm R^{21}}$ 、 ${\rm R^{22}}$ 、 ${\rm R^{23}}$ 、 ${\rm R^{24}}$ 、 ${\rm R^{25}}$ 、 ${\rm R^{26}}$ 、 ${\rm R^{27}}$ 、 ${\rm R^{28}}$ 、 ${\rm R^{29}}$ 、 ${\rm R^{30}}$ 及び ${\rm R^{31}}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0033]

これらの中でも、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^1^2$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 又は $NR^{15}R^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 又は $NR^{15}R^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、又は置換ジアルキルアミノ基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数 $1\sim 100$ のアルキル基、炭素原子数 $1\sim 100$ のアルキル基、炭素原子数 $1\sim 100$ の置換アルキル基、炭素原子数 $1\sim 100$ の置換アリール基であることが特に好ましく、水素原子、炭素原子数 $1\sim 100$ の置換アリール基であることが特に好ましく、水素原子、炭素原子数 $1\sim 100$ の置換アリール基であることが最も好ましい。

[0034]

前記脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を 意味する。

[0035]

前記アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~18がより好ましい。

前記置換アルキル基のアルキル部分は、前記アルキル基と同様である。

[0036]

前記アルケニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルケニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。

前記置換アルケニル基のアルケニル部分は、前記アルケニル基と同様である。

[0037]

前記アルキニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。

前記置換アルキニル基のアルキニル部分は、前記アルキニル基と同様である

[0038]

前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分としては、前記アルキル基と同様である。

前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアリール部分としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。

[0039]

前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{1}$ 15 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $SO_2NR^{119}R^{120}$ などが挙げられる。 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} 及び R^{120} R^{119} R^{120} R^{119} R^{120} R^{119} R^{119}

前記置換アラルキル基のアリール部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^1$ 23 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $SO_2NR^{129}R^{13}$ 0 などが挙げられる。 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{12} 8 8 129 8 130 は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0040]

前記芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。前記置換アリール基のアリール部分は、前記アリール基と同様である。

[0041]

前記複素環基は、5員又は6員の飽和若しくは不飽和の複素環を含むことが好

ましく、これらの複素環には、更に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。

前記複素環におけるヘテロ原子の例としては、B、N、O、S、Se及びTe が挙げられる。該ヘテロ原子の中でも、N、O及びSが好ましい。

前記複素環の中でも、炭素原子が遊離の原子価(一価)を有する(複素環基は 炭素原子において結合する)ことが好ましい。

[0042]

前記飽和の複素環の例としては、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラ-1 ,3-ジオキソラン環及び1,3-チアゾリジン環が挙げられる。

前記不飽和の複素環の例としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチ アゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾー ル環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が挙げられる。

[0043]

前記複素環基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} R^{139} R^{139} R^{140} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0044]

式(I)中、Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 $-NR^4R^5$ であることが好ましい。

[0045]

式(I)中、R 4 及びR 5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素 環基を表し、水素原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル 基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数が $1\sim$ 18のアルキル基又は炭素原子数が $1\sim$ 18の置換アルキル基であることが特に 好ましい。

[0046]

式(I)中、 B^1 は、 $=C(R^6)$ ー又は=N ーを表す。 B^2 は、 $-C(R^7)$ = 又は=N = を表す。これらの中でも、 B^1 及び $=D^2$ が同時に=N = とならない場合が好ましく、 $=D^1$ が $=D^2$ で($=D^2$ 0) = を表す場合がより好ましい。

[0047]

 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

[0048]

これらの中でも、 R^2 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 又は $NR^{68}COR^{69}$ であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数 $1\sim10$ のアルキル基又は炭素原子数 $1\sim10$ の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ 0の置換アルキル基であることが現まして、水素原子、炭素原子数 $1\sim4$ 0の置換アルキル基であることが最も好ましい。

また、R³及びR⁶は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

[0049]

 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、及び、 R^6 と R^7

とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R²とR³とが、又は、R⁶とR⁷とが、互いに結合して形成する環としては、5 員環又は6員環であることが好ましく、該環は、芳香族環(例、ベンゼン環)又 は不飽和複素環(例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン 環、ピロール環、フラン環)であることが好ましい。

 R^3 と R^4 とが、又は、 R^5 と R^6 とが、互いに結合して形成する環としては、5 員環又は6 員環であることが好ましく、該環には、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が含まれる。

 R^4 と R^5 とが互いに結合して形成する環としては、5 員環又は6 員環であることが好ましく、該環には、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が含まれる。

[0050]

式(I)中、Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及びNR $^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

これらの中でも、Cは、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、該5員 の含窒素複素環には、イミダゾール環、トリアゾール環、テロラゾール環が含ま れる。

[0051]

本発明においては、前記式(I)で表される化合物の中でも、下記式(II)で表される化合物が特に好ましい。

式 (II)

[0052]

【化10】

[0053]

式 (II) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記式 (I) におけるのと同義である。

X及びYは、それぞれ-C(R⁸)=Yは-N=を表す。X及びYの-方は必ず-N=を表し、X及びYが同時に-N=を表すことはない。

 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表し、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数 $1 \sim 150$ の置換アリール基であることがより好ましく、炭素数 $1 \sim 150$ の置換アリール基であることがより好ましく、炭素数 $1 \sim 100$ の置換アリール基であることが更に好ましい。 R^8 は、 Xと Y とが同時に -C (R^8) = を表すときは、互いに結合して環を形成してもよく、該環としては 6 員環であることが好ましく、芳香族環(例えばベンゼン環)がより好ましい。

[0054]

本発明においては、前記式 (II) で表される化合物の中でも、Xが-N=を表し、かつYが-C (R^8) = を表す場合、即ち、下記式 (III) で表される化合物が特に好ましい。

式(III)

[0055]

【化11】

[0056]

式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、前記式 (II) におけるのと同義である。

[0057]

以下、前記式(I)で表される化合物(アゾメチン色素)の具体例(I-1)~I-78))を列挙する。

[0058]

【化12】

[0059]

【化13】

$$N \longrightarrow N(C_4H_8OH)_2$$
 $OC_8H_{17}(n)$
 $OC_8H_{17}(n)$
 $OC_8H_{17}(n)$
 $OC_8H_{17}(n)$
 $OC_8H_{17}(n)$

$$\begin{array}{c|c} I-7) \\ \hline \\ N \\ N \\ N \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OC_8H_{17}(n) \\ NHSO_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OC_8H_{17}(n) \\ NHSO_2 \\ \end{array}$$

[0060]

【化14】

[0061]

【化15】

[0062]

【化16】

$$\begin{array}{c|c} I-20) & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

[0063]

【化17】

[0064]

【化18】

I - 2 6) O NHCNH-
$$C_4H_9(n)$$

NHCNH- $C_4H_9(n)$

CON

 C_2H_5

OC₈H₁₇(n)

NHSO₂

$$\begin{array}{c|c} I-28) \\ CH_3 \\ N \\ N \\ N \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_2CN \\ C_8H_{17}(n) \\ \\ OC_8H_{17}(n) \\ \\ NHSO_2 \\ \end{array}$$

[0065]

【化19】

I - 3 0)
$$N - N(C_2H_5)_2$$
 $N - N(C_2H_5)_2$ $N - N(C_2H_5)_2$

[0066]

【化20】

[0067]

【化21】

【化22】

[0069]

【化23】

【化24】

【化25】

[0072]

【化26】

$$CH_3$$
 N N CH_3 $O(CH_2)_2O$ OCH_3 $O(CH_2)_2O$ OCH_3 $O(CH_2)_2O$ OCH_3

[0073]

【化27】

$$\begin{array}{c|c} I-6\ 3\)\\ \hline \\ -SO_2 \\ N \\ N \\ N \\ O \\ \hline \\ OCH_2CH-C_4H_9(n)\\ \hline \\ C_2H_5 \\ OCH_2CH-C_4H_9(n)\\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ OCH_2CH-C_4H_9(n)\\ \hline \\ OCH_2CH-$$

[0074]

【化28】

$$\begin{array}{c|c}
I - 6 7) & & & & \\
N & & & & \\
O & & & & \\
N & & & & \\
C & & & & \\
N & & & & \\
N & & & & \\
O & & & & \\
N &$$

【化29】

[0076]

【化30】

[0077]

【化31】

$$I - 77)$$
 H_3C N N N N N N N N N

$$I - 78)$$
 C_2H_5O N $OC_{18}H_{37}(n)$ $OC_{18}H_{37}(n)$

[0078]

前記式(I)で表される化合物(アゾメチン色素)は、例えば、特開平4-1 26772号、特公平7-94180号の各公報に記載された方法に従って合成 することができる。

また、前記式(I)において、Xが-N=を表し、かつYが-C(R⁸)=を表す化合物、即ち前記式(III)で表される化合物は、例えば、特公平7-14941号、特公平7-100705号、特開平3-184980号の各公報に記載された方法に従って合成することができる。また、式(I)において、Xが-C(R⁸)=を表し、かつYが-N=を表す化合物は、例えば、特開平5-127328号、特開平3-15842号の各公報、米国特許第3,725,067号明細書に記載された方法に従って合成することができる。

[0079]

-油溶性ポリマー-

前記油溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ビニルポリマーが好適に挙げられる。

前記ビニルポリマーとしては、従来公知のものが挙げられ、水不溶性型、水分散(自己乳化)型、水溶性型の何れもものであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

[0080]

前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分 散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもののいずれであってもよい。

前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。

前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキ シ鎖などの非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。

これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

[0081]

前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、

アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレー ト、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリ レート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブ チルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルへ キシルアクリレート、オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート 、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロ ブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリ レート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシ クロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレ ート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒド ロキシペンチルアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアク リレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート 、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ) エ チルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブロモー2-メトキシエチル アクリレート、1,1-ジクロロー2-エトキシエチルアクリレート、2,2,

2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート等が挙げられる。

[0082]

メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタク リレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブ チルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレー ト、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタク リレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベ ンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、 2-(3-フェニルプロピルオキシ) エチルメタクリレート、フルフリルメタク リレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、 クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタ クリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモ ノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシ エチルメタクリレート、3ーメトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチ ルメタクリレート、2-iso-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキ シエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチルメタクリレート 、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエ トキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-ア セトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタ クリレート、2, 2, 2 ーテトラフルオロエチルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H、 2 H - パーフルオロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

[0083]

ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、 ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロ アセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸 ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

[0084]

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エ

チルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ter t-ブチルアクリルアミド、ter t-ブチルアクリルアミド、ter t- ter t- ter t- ter te

[0085]

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、 β ーシアノエチルメタクリルアミド、N ー(2 ーアセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

[0086]

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、 1 ーブテン、1 ーペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロ プレン、ブタジエン、2,3 ージメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、ス チレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチ レン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセ トキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル 安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

[0087]

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる

[0088]

その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン

酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、Nービニルオキサゾリドン、Nービニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニルー2ーアクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニルー2ーメタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチルー2ーアクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチルー2ーアクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチルー2ーメタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

[0089]

また、解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。

[0090]

前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

[0091]

前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル(例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど)、マレイン酸モノアルキルエステル(例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど)などが挙げられる。

[0092]

前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、メタクリロイルオキシアルキシアルキシアロピルスルホン酸など)、アクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2

ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、2ーアクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸など)、メタクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2ーメタクルリアミドー2ーメチルエタンスルホン酸、2ーメタクリルアミドー2ーメチルブロパンスルホン酸、2ーメタクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸など)などが挙げられる。

[0093]

前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸などが挙げられる。

[0094]

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

[0095]

前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルア ミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級 アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

[0096]

また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては、8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1

~20が好ましく、1~12がより好ましい。

[0097]

これらのモノマーは、1種単独で使用されてビニルポリマーが形成されていて もよいし、2種以上が併用されてビニルポリマーが形成されていてもよく、前記 ビニルポリマーの目的(Tg調節、溶解性改良、分散物安定性等)に応じて適宜 選択することができる。

[0098]

本発明においては、前記ビニルポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

[0099]

前記ビニルポリマーにおける解離性基の含量としては、0.1~3.0mmo 1/gが好ましく、0.2~2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはビニルポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり染料の分散に適さなくなる傾向がある。

[0100]

なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属(例えばNa、Kなど)又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸)や無機酸(塩酸、硫酸など)の塩であってもよい。

[0101]

前記ビニルポリマーの具体例 (P-1) ~ P-105)) を以下に列挙する。 括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

[0102]

- P-1) メチルメタクリレートーエチルアクリレート共重合体(50:50)
- P-2) メチルメタクリレートーメチルアクリレート共重合体(65:35)
- P-3) ブチルアクリレートースチレン共重合体(50:50)

特平11-365187

- P-4) ポリエチルメタクリレート
- P-5) ポリn-ブチルメタクリレート
- P-6) ポリイソブチルメタクリレート
- P-7) ポリイソプロピルメタクリレート
- P-8) ポリメチルクロロアクリレート

- P-11) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルー2-ピロリドン共重合体(90:10)
- P-12) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体(70:30)
- P-13) メチルメタクリレートースチレン共重合体(50:50)
- P-14) イソブチルメタクリレートーブチルアクリレート共重合体(55:45)
- P-15) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-スチレン共重合体(50:30:20)

[0103]

- P-16) 酢酸ビニルーアクリルアミド共重合体(85:15)
- P-17) 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体(65:35)
- P-18) n-ブチルアクリレートーメチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体(35:35:30)
- P-19) ジアセトンアクリルアミドーメチルメタクリレート共重合体(50:50)
- P-20) エチルメタクリレートーn-ブチルアクリレート共重合体(70:30)
- P-21) メチルメタクリレートーシクロヘキシルアクリレート共重合体(50:50)
- P-22) tert-ブチルメタクリルアミドーメチルメタクリレートーアクリル 酸共重合体(60:30:10)
- P-23) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(80:20)
- P-24) メチルメタクリレートーイソブチルメタクリレートーアクリル酸共重合体(52:28:20)
- P-25) sec-ブチルアクリレートーアクリル酸共重合体(85:15)
- P-26) n-ブチルメタクリレートーペンチルメタクリレート-メタクリル酸共

重合体(38:38:24)

- P-27) エチルアクリレートーアクリル酸(95:5)
- P-28) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
- P-29) ブチルメタクリレートー2ーヒドロキシエチルメタクリレートーアクリル酸共重合体(85:5:10)
- P-30) シアノエチルアクリレートーベンジルメタクリレートーアクリル酸共重 合体(60:30:10)

[0104]

- P-31) イソブチルメタクリレートーテトラヒドロフルフリルアクリレートーアクリル酸共重合体(60:30:10)
- P-32) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルアクリルアミド-アクリル酸共重合体(55:37:8)
- P-33) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)
- P-34) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)
- P-35) 2 エチルヘキシルメタクリレートーメチルアクリレートーアクリル酸共 重合体(40:55:5)
- P-36) 3 メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)
- P-37) シクロヘキシルメタクリレートーアリルメタクリレートーアクリル酸共 重合体(35:50:15)
- P-38) イソプロピルメタクリレートーフルフリルメタクリレートーアクリル酸 共重合体(80:10:10)
- P-39) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)
- P-40) エチルアクリレートーフェニルメタクリレートーアクリル酸共重合体(72:15:13)
- P-41) イソブチルメタクリレート-2-(2-エトキシエトキシ) エチルメタ

クリレートーアクリル酸共重合体(80:10:10)

- P-42) イソブチルメタクリレートーポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステルーアクリル酸共重合体(70:20:10)
- P-43) イソブチルメタクリレートージプロピレングリコールモノメタクリレートーアクリル酸共重合体(85:5:10)
- P-44) イソブチルメタクリレートーポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数9)のメタクリル酸エステルーアクリル酸共重合体(80:10:10)
- P-45) イソブチルアクリレートーグリシジルメタクリレートーアクリル酸共重 合体(75:15:10)

[0105]

- P-46) イソブチルアクリレートーメトキシスチレンーアクリル酸共重合体(75:15:10)
- P-47) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体(60:30:10)
- P-48) tertーブチルアクリレートーメタクリル酸共重合体(88:12)
- P-49) ヘキシルアクリレートースチレンーメタクリル酸共重合体(80:5:15)
- P-50) 2, 2, 2ーテトラフルオロエチルメタクリレートーメチルメタクリレート共重合体-メタクリル酸共重合体(25:60:15)
- P-51) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-52) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-53) ビニルアセテートーメタクリル酸共重合体(85:15)
- P-54) n-ブチルメタクリレート-アクリルアミドーメタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-55) tert-オクチルアクリルアミドープロピルメタクリレートーメタクリル酸共重合体(20:65:15)

- P-56) n-ブチルメタクリレートーブトキシメチルアクリルアミドーメタクリル酸共重合体(80:5:15)
- P-57) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)
- P-58) イソブチルメタクリレートージメチルアクリルアミドーメタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-59) n-ブチルメタクリレートーブチルアクリルアミドーメタクリル酸共重 合体(70:15:15)
- P-60) n-ブチルメタクリレートーフェニルアクリルアミドーメタクリル酸共 重合体(<math>70:15:15)

[0106]

- P-61) n-ブチルメタクリレートーメタクリルアミドーメタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-62) n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
- P-63) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重 合体(70:15:15)
- P-64) イソブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-メタクリル酸共重合体(55:30:15)
- P-65) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ) エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)
- P-66) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-67) エチルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-68) n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-69) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-70) イソブチルアクリレートートリエチレングリコールモノメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-71) n-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシ

ルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

- P-72) n-ブチルアクリレートー2-ブトキシエチルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(<math>70:20:10)
- P-73) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-74) n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-75) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

[0107]

- P-76) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルア ミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-77) エチルアクリレートーt e r t -ブチルメタクリレートー2 -アクリルアミドー2 -メチルエタンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-78) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-79) エチルメタクリレートー2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-80) エチルアクリレートー t e r t -ブチルメタクリレートー 2 -アクリルアミドー 2 -メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-81) n-ブチルアクリレートーtert-ブチルメタクリレートー2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(<math>60:30:10)
- P-82) t e r t ブチルアクリレート テトラヒドロフルフリルアクリレート 2 メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)
- P-83) tert-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(<math>60:30:10)
- P-84) tertーブチルアクリレートーポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリ

ルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

- P-85) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-86) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-87) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)
- P-88) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-89) n-ブチルメタクリレートーtert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)
- P-90) ビニルピロリドンーイソブチルメタクリレート-2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

[0108]

- P-91) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-92) n-ブチルアクリレートーtert-ブチルメタクリレートー2ーメタクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸共重合体(<math>60:30:10)
- P-93) イソブチルアクリレートーヒドロキシメチルアクリルアミドー2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(80:10:10)
- P-94) n-ブチルアクリレートーtertーブチルメタクリレートービニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-95) ヘキシルメタクリレートーメチルメタクリレートービニルスルホン酸共 重合体(40:45:15)
- P-96) エチルアクリレートーtertーブチルメタクリレートービニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-97) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-98) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホ

ン酸共重合体(90:10)

- P-99) エチルアクリレートー t e r t -ブチルメタクリレートー 2 -アクリルアミドー 2 -メチルブタンスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-100) n-ブチルアクリレートーtert-ブチルメタクリレートー2-アクリルアミドー2-メチルブタンスルホン酸共重合体(<math>60:30:10)
- P-101) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-102) n-ブチルメタクリレートー2-アクリルアミドー2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)
- P-103) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)
- P-104) n-ブチルメタクリレートーtert-ブチルメタクリレートー2-アクリルアミドー2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(<math>50:35:15)
- P-105) n-ブチルメタクリレートー2ーメタクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸共重合体(<math>90:10)

[0109]

前記ビニルポリマーの分子量(Mw)としては、通常 $1000\sim10000$ であり、 $3000\sim50000$ が好ましい。

前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子の分散物を得るのが難しくなる傾向があり、100000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

[0110]

ー着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する液)に分散することにより製造される。具体的には、例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる

これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前

記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、 及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化 させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

[0111]

なお、前記ラテックスとは、水不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として 水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポ リマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分 散されたもの、あるいは該油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造をも ち分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

[0112]

前記ラテックスの平均粒径としては、通常 $1\sim500$ nmであり、 $3\sim300$ nmが好ましく、 $3\sim200$ nmが特に好ましい。

前記ラテックスの粒径分布としては、特に制限はなく、広い粒径分布であって もよいし、単分散の粒径分布であってもよい。

なお、ポリマー微粒子については「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「高分子ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

[0113]

ここで、前記予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記油溶性 染料を含浸させる方法について説明する。なお、ここでは前記油溶性ポリマーと してビニルポリマーを用いた場合とする。

この方法の第一の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、 有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染 料溶液と前記ビニルポリマーラテックスとを混合し着色微粒子分散物を調製する 第三工程とを含む。

この方法の第二の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、 有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なく とも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二工程と、前記ビニ ルポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調 製する第三工程とを含む。

この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載の方法が挙げられる。

[0114]

ここで、前記共乳化分散法について説明する。なお、ここでは前記油溶性ポリマーとしてビニルポリマーを用いた場合とする。

[0115]

この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油溶性染料と、前記ビニルポリマーと を溶解したビニルポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマ ー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する 第二の工程とを含む。

この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む

この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

[0116]

前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマー(ビニルポリマー)の使

用量としては、前記油溶性染料100質量部に対し、10~600質量部が好ま しく、50~400質量部がより好ましい。

前記油溶性ポリマー(ビニルポリマー)の使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、600質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油溶性染料の割合が少なくなり、該着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

[0117]

-有機溶剤-

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマー(ビニルポリマー)の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2ープロパノール、1ープロパノール、1ープロパノール、1ーブタノール、tertーブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0118]

前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に 制限はないが、前記油溶性ポリマー (ビニルポリマー) 100質量部に対し、1 0~2000質量部が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。

前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

[0119]

前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。

前記有機溶剤の除去は、常圧~減圧条件で10℃~100℃で行うことができ、常圧条件で40~100℃あるいは減圧条件で10~50℃で行うのが好ましい。

[0120]

-添加剤-

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。

前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤などが挙げられる

[0121]

前記中和剤は、前記油溶性ポリマー(ビニルポリマー)が未中和の前記解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。

前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリなどが挙げられる。

[0122]

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、Nーメ チルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。

前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。

前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5~10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0~10.0となるよう添加するのがより好ましい。

[0123]

前記分散剤、分散安定剤は、ビニルポリマーラテックス、ビニルポリマー溶液 、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、ビニルポ リマー及び/又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、ビニルポリマー、染料 溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。

前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマー(ビニルポリマー)との合計に対し、0~100質量%であり、0~20質量%が好ましい。

[0124]

-着色微粒子-

前記着色微粒子においては、前記油溶性ポリマー中に前記油溶性染料が分散されているのが好ましい。

前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1~45質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。

前記着色微粒子の平均粒径としては、 $1\sim500$ n mが好ましく、 $3\sim300$ n mがより好ましく、 $3\sim200$ n mが特に好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

[0125]

-着色微粒子分散物の用途-

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆 記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本 発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

[0126]

前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

[0127]

(インクジェット用インク及びインクジェット記録方法)

本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0128]

ーその他の成分ー

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。

前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分 散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

[0129]

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口に おいて該インクジェット用インクが乾操することによる目詰まりを防止する目的 で好適に使用される。

[0130]

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,2,6ーへキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、Nーエチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3ースルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体、が挙げられる。

これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらの乾燥防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、10~5 0質量%が好ましい。

[0131]

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で 好適に使用される。

[0132]

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール,ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤、等が挙げられる。

前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲 内で含有され、インクジェット用インク中に5~30質量%程度含有されれば通 常十分な効果を発揮する。

[0133]

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、など

が挙げられる。

[0134]

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤 を使用することができる。

前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

[0135]

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0,02~1,00質量%使用するのが好ましい。

[0136]

前記pH調整剤としては、前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

[0137]

前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が 挙げられる。

なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25~70mP

a·sが好ましく、25~60mPa·sがより好ましい。

また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

[0138]

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

[0139]

本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。

前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい

前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものが挙げられる。

[0140]

また、本発明においては、前記被記録材として、前記インクジェット専用紙の 外、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。

前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と、インク受容層とを積層してなり、 必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層してなる。

なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、 2層以上であってもよい。

[0141]

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合され

ていてもよい。前期支持体は、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置を用いてセ 形成することができる。

前記支持体としては、更に合成紙、プラスチックフィルムシート等であっても よい。

[0142]

前記支持体の厚みとしては、 $10\sim250\mu$ m程度であり、坪量は $10\sim25$ 0 g / m 2 が望ましい。

[0143]

前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じて選択した前記バックコート層を、直接積層してもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。

また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

[0144]

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー)でラミネートした紙、及びプラスチックフイルムが好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)又は色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加されているのがより好ましい。

[0145]

前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上 剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

[0146]

前記顔料としては、白色顔料が好ましい。

前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチ

レン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機 顔料等が挙げられる。

これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

[0147]

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、前記顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、 ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

[0148]

前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。

前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-1188334号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書

に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が好適に挙げられる。これらのポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

[0149]

前記耐水化剤は、画像を耐水化させる目的で使用される。

前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。

前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1 ~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

[0150]

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

[0151]

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防 止剤として機能する。

前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-18345 7号の各公報に記載されたものが挙げられる。

なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。

前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれ、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる

[0152]

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、 蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。

[0153]

前記バックコート層は、白色顔料、水性バインダー、その他の成分を含有する

[0154]

前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が挙げられる。

[0155]

前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

[0156]

前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

[0157]

なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける各層には、ポリマーラテックスが 添加されてもよい。 前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

前記ポリマーラテックスとしては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

[0158]

本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット)方式、等に好適に使用される。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる

[0159]

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

[0160]

<合成例1(油溶性染料 I - 6 の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物 (I-6) を合成した。

[0161]

【化32】

Br
$$H_2N$$
 $N(C_4H_8OH)_2$ $OC_8H_{17}(n)$ $OC_8H_{17}(n)$ $OC_8H_{17}(t)$

[0162]

3ツロフラスコに第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を99.8g、トリエチルアミン83.7ml、酢酸エチル1000ml、及び、N,N-ジメチルアセトアミド300mlを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへ第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加した。5分そのまま攪拌を続けた後、再びここへ前記第二の化合物を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加した。この後、更に前記第二の化合物を12.2g添加ンイミド3.6gを添加した。この後、更に前記第二の化合物を12.2g添加

し、続けてN-プロモスクシンイミド3.6gを添加する操作を4回行い、添加終了後室温で1時間攪拌した。その後、ここへ水700m1を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600m1の水と100m1の飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトフラフィーにて精製した後、酢酸エチルとn-ヘキサンとにて晶析を行なって目的の例示化合物(I-6)108.7gを得た(収率88%)。

なお、出発物質である前記第一の化合物は、特公平7-14941号公報に記載された方法を参照して合成した。また、前記第二の化合物は、特開平11-12251号公報に記載された方法を参照して合成した。

[0163]

<合成例2(油溶性染料 I-31の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物(I-31)を合成した。

[0164]

【化33】

Br
$$C_2H_5$$
 C_2H_5 $C_3H_2SO_4$ $C_3H_17(n)$ $C_3H_17(n)$ $C_3H_17(n)$ $C_3H_17(n)$ $C_3H_17(n)$

[0165]

3ツロフラスコに第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を99.8g、第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)52.4g、炭酸カリウム82.8g、酢酸エチル700m1、イソプロピルアルコール350m1、及び、水580m1を入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキソニ硫酸アンモニウム27.4gを水250m1に溶解した水溶液を20分かけて滴下した。添加終了後、室温で1時間攪拌した後、ここへ水400m1を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、500m1の水と100m1の飽和食塩水か

らなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の例示化合物(I-31)113.9gを得た(収率96%)。

[0166]

<合成例3(油溶性染料 I - 4 0 の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物(I-40)を合成した。

[0167]

【化34】

OCH₃

$$CH_2OH$$

$$ON$$

$$(CH_2)_3OH$$

$$OC_8H_{17}(n)$$

$$C_8H_{17}(t)$$

例示化合物 I-40)

[0168]

3ツロフラスコに第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を109.5g、第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)を36.2g、及び、エタノール500m1を入れ、室温にて攪拌しながらここへ無水酢酸 15.9m1を10分かけて滴下した。その後、室温で4時間攪拌し、ここへ酢酸エチル11、水700m1を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600m1の水と100m1の飽和食塩水とからなる混合溶液で5m20分と、こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトフラフィーにて精製して、目的の例示化合物(1-40) 132.0g を得た(収率92%)。

なお、出発物質である第一の化合物は、特開平2-149582号公報に記載された方法を参照して合成した。また、前記第二の化合物は、特開平11-12 251号公報に記載された方法を参照して合成した。

[0169]

<合成例4 (油溶性染料 I-42の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物 (I-42) を合成した。

[0170]

【化35】

[0171]

3ツロフラスコに第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を55.6g、第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)を24.6g、炭酸カリウム58.0g、酢酸エチル500m1、イソプロピルアルコール250m1、及び、水330m1を入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキソニ硫酸アンモニウム19.2gを水200m1に溶解した水溶液を10分かけて滴下した。添加終了後、室温で2時間攪拌した後、ここへ水200m1を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、300m1の水と80m1の飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の例示化合物(I-42)49.1gを得た(収率84%)。

なお、出発物質である前記第一の化合物は、特開平5-127328号公報に

記載された合成法の通り合成した。

[0172]

表1に、前記油溶性染料の例示化合物のいくつかについて、その酢酸エチル溶液の可視吸収の吸収極大(λ m a x)とモル吸光係数(ϵ)とを示した。

[0173]

【表1】

化合物No.	吸収極大 (λ max)	モル吸光係数 (ε)		
1-6	542.0nm	4.51 × 10 ⁴		
1-7	570.3nm	4.41 × 10 ⁴		
I-18	532.4nm	5.17×10 ⁴		
I-27	534.6nm	4.89×10 ⁴		
1-29	532.1nm	4.77×10 ⁴		
1-30	533.5nm	5.48×10 ⁴		
1-31	543.6nm	5.43×10 ⁴		
I-36	538.6nm	5.35 × 10 ⁴		
I-40	531.5nm	5.45×10 ⁴		
I-41	527.8nm	5.15×10 ⁴		
I-43	522.3nm	5.39 × 10 ⁴		
1-46	522.3nm	5.39 × 10 ⁴		

[0174]

<合成例5 (ビニルポリマーP-33の合成)>

次に、イソプロピルアルコール40部、ジクロロエタン60部、及び、ジメチル2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオネート)0. 25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80 でまで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0. 05部加え、更に同温度で5時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69 mmol/gであり、その分子量 (Mw) が61000であり、その溶液の固形分は35%であった。以下、このビニルポリマーの溶液をビニルポリマー溶液 (A-1) と略記する。

[0175]

<合成例6 (ビニルポリマーP-27の合成) >

前記合成例5において、ブチルメタクリレート37.5部、1H,1H,2H,2H,2Hーパーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部の代りに、エチルメタクリレート47.5部、ドデシルメルカプタン0.4部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例5と同様にした。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69mmo1/gであり、その分子量(Mw)が24000であり、その溶液の固形分は34%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液(A-2)と略記する

[0176]

<合成例7 (ビニルポリマーP-34の合成) >

メチルメタクリレート23.8部、nーブチルアクリレート23.8部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール100部、ジメチル2,2'ーアゾビス(2ーメチルプロピオネート)0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2,2'ーアゾビス(2ーメチルプロピオネート)を0.05部加え、更に同温度で10時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が $0.68 \,\mathrm{mmol/g}$ であり、その分子量(Mw)が42000であり、その溶液の固形分は36%であった。以下、このビニルポリマー溶液を、ビニルポリマー溶液(A-3)と略記する。

[0177]

<合成例8 (ビニルポリマーP-86の合成)>

エチルメタクリレート72. 3部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ7. 7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール20部、及び、ジメチル2,2′ーアゾビス(2-メチルプロピオネート)0. 4部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を3時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2,2′ーアゾビス(2-メチルプロピオネート)を0. 2部加え、更に同温度で8時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が 0. 4 2 mm o 1 / gであり、その分子量 (Mw) が 5 6 0 0 0 であり、その溶液の固形分は 4 7 %であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液 (A-4) と略記する

[0178]

<合成例9 (ビニルポリマーP-88の合成) >

前記合成例8において、エチルメタクリレート72.3部、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部の代りに、イソブチルメタクリレート72.3部、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例8と同様にした。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が 0. 42 mm o 1 / gであり、その分子量 (Mw) が 60000であり、その溶液の固形分は 46%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液 (A-5)と略記する

[0179]

<製造例1 (着色微粒子分散物(B-1)の調製)>

イソプロピルアルコール10部、前記ビニルポリマー溶液(A-1)9.1部、及び前記油溶性染料(I-30)0.8部の混合液に、2mo1/L水酸化ナ

トリウム2.3部を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水50部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で35nmであった(マイクロトラックUPA150;日機装(株)社製で測定)。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)と略記する。

[0180]

<製造例2 (着色微粒子分散物 (B-2) の調製) >

イソプロピルアルコール4部、テトラヒドロフラン6部、前記ビニルポリマー溶液(A-2)9. 4部、前記油溶性染料(I-30)0. 8部の混合液に、2 N水酸化ナトリウム2. 3部を徐々に加えた後、70 Cまで昇温させた後、攪拌しながら、水50 部を添加した。この液を減圧下40 Cで濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で42 n mであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

[0181]

<製造例3 (着色微粒子分散物 (B-3) の調製) >

せertーブタノール10部、前記ビニルポリマー溶液(A-3)7.8部、及び前記油溶性染料(I-31)1.2部の混合液に、1N炭酸水素ナトリウム1.9部を徐々に加えた後、75 ℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45 部を添加した。この液を減圧下40 ℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で68n mであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

[0182]

<製造例4 (着色微粒子分散液(B-4)の調製)>

tert-ブタノール8部、メチルエチルケトン1部、前記ビニルポリマー溶液(<math>A-4)6.0部、及び前記油溶性染料(I-6)1.2部の混合液を、75 ℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45 部を添加した。この液を減圧下40 ℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着所微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で70nmであった。以下、これを着色

微粒子分散物(B-4)と略記する。

[0183]

<製造例5 (着色微粒子分散物 (B-5) の調製)>

tert-ブタノール 5部、テトラヒドロフラン 5部、前記ビニルポリマー溶液 (A-5) 6. 1部、及び前記油溶性染料 (I-18) 1. 2部の混合液を、75 C まで昇温させた後、攪拌しながら、水 45 部を添加した。この液を減圧下40 C で濃縮し、固形分 20 %の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 34 n m であった。以下、これを着色微粒子分散物 (B-5) と略記する。

[0184]

<製造例6(比較例用の着色微粒子分散物(B-6)の調製)>

前記製造例2において、前記油溶性染料(I-30)を下記化合物(H-1)に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で78nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-6)と略記する。

[0185]

【化36】

(化合物H-1)

[0186]

(実施例1)

前記製造例1で調製した着色微粒子分散物(B-1)62部に、ジエチレング リコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8部、界面活性剤の25%水溶液(花王(株)製;エマール20C)4部、及びイオン交換水8部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した。

[0187]

(実施例2)

前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例2で調製した着色微粒子分散物(B-2)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

[0188]

(実施例3)

前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例3で調製した着色微粒子分散物(B-3)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

[0189]

(実施例4)

前記製造例4で調製した着色微粒子分散物(B-4)42部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8部、界面活性剤の25%水溶液(花王(株)製;エマール20C)4部、及び、イオン交換水28部を混合し、 0.2μ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

[0190]

(実施例5)

前記実施例4において、前記着色微粒子分散物(B-4)を、前記製造例5で調整した着色微粒子分散物(B-5)に代えた以外は、前記実施例4と同様にインクジェット用インクを調製した。

[0191]

(比較例1)

前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例6で 調製した着色微粒子分散物(B-6)に代えた以外は、前記実施例1と同様にイ ンクジェット用インクを調製した。

[0192]

(比較例2)

下記比較色素 (H-2) 4 部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水67部を混合し、0.2 μ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

[0193]

【化37】

(化合物H-2)

[0194]

(画像記録及び評価)

以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表 2 に示した。

なお、表2において、「水分散物の吸収」とは、インクジェット用インクの分 光吸収特性の評価を意味する。また、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び 「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EP SON(株)社製; PM-700C)でフォト光沢紙(富士写真フィルム(株) 製; インクジェットペーパー、フォトグレード)に画像を記録した後で評価した ものである。

[0195]

<分光吸収特性>

各インクジェット用インクを、吸光度が0.8~1.2になるようイオン交換

水で希釈し、可視吸収スペクトルを測定し、該最大吸収波長($\lambda \max (nm)$)における吸光度を 1 としたとき、波長($\lambda \max + 75(nm)$)における吸光度と、波長($\lambda \max - 75(nm)$)における吸光度とを測定した。

[0196]

<色調>

前記記録した画像を目視にて、A(良好)、B(不良)の二段階で評価した。 【0197】

<紙依存性>

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

[0198]

<耐水性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

[0199]

<耐光性>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC. I 6 5)を用いて、キセノン光(8 5 0 0 0 1 x)を3 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite3 1 0 T R)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

[0200]

【表2】

No.	水分散物の吸収			/7. SQI	600 kg kg	~ 1 1 1 3	
	λ max(nm)	A -	A ⁺	色調	紙依存性	耐水性	耐光性
実施例1	542	0.18	0.10	Α	Α	Α	Α
実施例2	540	0.17	0.11	Α	Α	Α	Α
実施例3	552	0.20	0.07	Α	Α	Α	Α
実施例4	551	0.17	0.05	Α	Α	Α	Α
実施例5	540	0.18	0.05	Α	Α	Α	Α
比較例1	534	0.31	0.21	В	В	Α	В
比較例2	536	0.41	0.03	Α	В	С	В

A⁻: λ maxー75nmの吸光度 A⁺: λ max+75nmの吸光度

[0201]

表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

[0202]

【発明の効果】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長 $510\sim560$ nmの範囲内に最大吸収波長(λ max (nm))があり、該最大吸収波長(λ max (nm))における吸光度を1としたとき、波長(λ max+75 (nm))における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長(λ max-75 (nm))における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。油溶性染料が下記式で表される態様、油溶性ポリマーがビニルポリマーである態様などが好ましい。

【化1】

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社